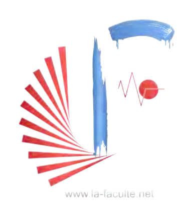
In the name of Allah, the Most Gracious, the Most Merciful











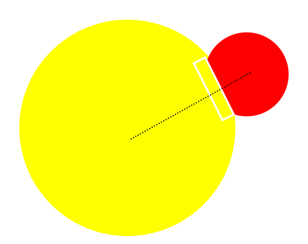


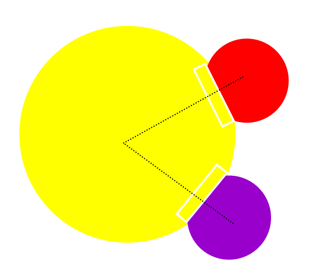
Géométrie des molécules

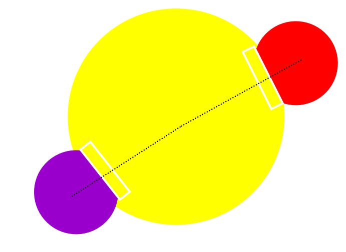
Disposition des liaisons

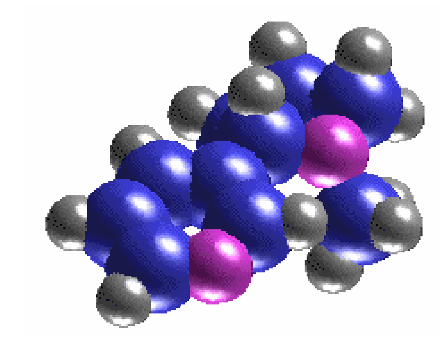
Introduction

- Molécule diatomique
  - 1 seule possibilité
- Molécule polyatomique
  - n possibilités





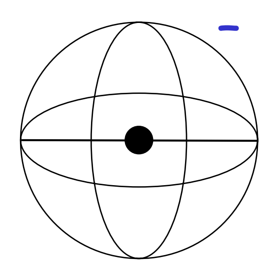




- à partir de 3 atomes et 2 liaisons, molécules ont forme géométrique définie résultant de orientation des liaisons autour des atomes
- objet du cours : prévision *a priori* de la forme d'une molécule

Répartition spatiale des doublets électroniques

- Méthode utilisée : VSEPR ("répulsion des paires électroniques de la couche de valence")
  - Hypothèse
    - symétrie globale atome sensiblement sphérique → doublets de la couche de valence (liants et libres) répartis à la surface d'une sphère



  - Répartition
    - ne se fait pas au hasard
    - doublets électroniques chargés - se repoussent et se placent de manière à être le plus éloignés les uns des autres.
    - selon le nombre des doublets → différentes figures de répulsion sont possibles.



	Nombre doublets	Figure de répulsion	Caractéristiques	
	2	Axe	angle de 180° sommets équivalents exemple : CO_2	
	3	Triangle	angles de 120° figure plane sommets équivalents exemple : BF_3	
	4	Tétraèdre	angles de 109° 30' figure inscrite dans un cube sommets équivalents exemple : CH_4	
	5	Bi-pyramide	angles de 120° et de 90° sommets ne sont pas équivalents sommets "axiaux" sommets "équatoriaux" exemple : PCl_5	
	6	Octaèdre	angles de 90° sommets équivalents Exemple : SF_6	

2 doublets – linéaire

3 doublets – trigonal plan

4 doublets – tetraèdre

5 doublets – trigonal bipyramidal

6 doublets – octaèdre

Octaèdre

Trigonal bipyramidal





❑ Limites

– méthode VSEPR
  - → représentation satisfaisante au plan géométrique,
  - ne résout pas la différence de comportement entre liaisons σ et π
  - ne rend pas toujours compte de la réalité avec orbitales atomiques normales

– pour résoudre cette difficulté → orbitales hybrides
  1. identifier orbitales atomiques intervenant dans les liaisons envisagées
  2. déterminer la forme géométrique réelle de la molécule par méthode V.S.E.P.R.
  3. détermination mathématique de la combinaison linéaire des orbitales atomiques initiales qui → de nouvelles orbitales hybrides dont la forme géométrique correspondra à la forme réelle de la molécule

     (tour de "passe-passe" mathématique permettant d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides)

Hybridation des orbitales atomiques

❑ Orbitales hybrides ou mixtes

ne sont pas de pures orbitales atomiques s ou p (ou d)

sont obtenues par combinaison pondérée entre orbitale s et p (éventuellement d)

- Comment ?
  - Activation atome : passage état fondamental → état activé
    - ne requiert pas toujours une énergie importante
    - compensée par le fait que nouvelle répartition plus favorable, augmentant le nombre d'électrons célibataires
    - répartition stable prédisposant à la formation de liaisons par ces atomes
- Exemples : carbone, phosphore

	Etat fondamental	Etat excité
Carbone Z = 6	**C** … $2s^2$ $2p^2$ [↑↓] [↑][↑][ ]	[↑] [↑][↑][↑] … $2s^1$ $2p^3$ **C***
Phosphore Z = 15	**P** … $3s^2$ $3p^3$ [↑↓] [↑][↑][↑]	[↑] [↑][↑][↑] [↑] …$3s^1$ $3p^3$ $3d^1$ **P***



– Résultats : hybridation des orbitales

Afin de satisfaire à

- nouvelle répartition des électrons
- contraintes géométriques de trajectoires des électrons

→ recombinaison des orbitales pour former des orbitales hybrides identiques entre elles et régulièrement réparties dans l'espace

Carbone

	2s	2p		
état fondamental	↓↑	↑	↑	
état activé C*	↑	↑	↑	↑
C* hybridation sp^3	↑	↑	↑	↑

4 OA hybrides

Phosphore

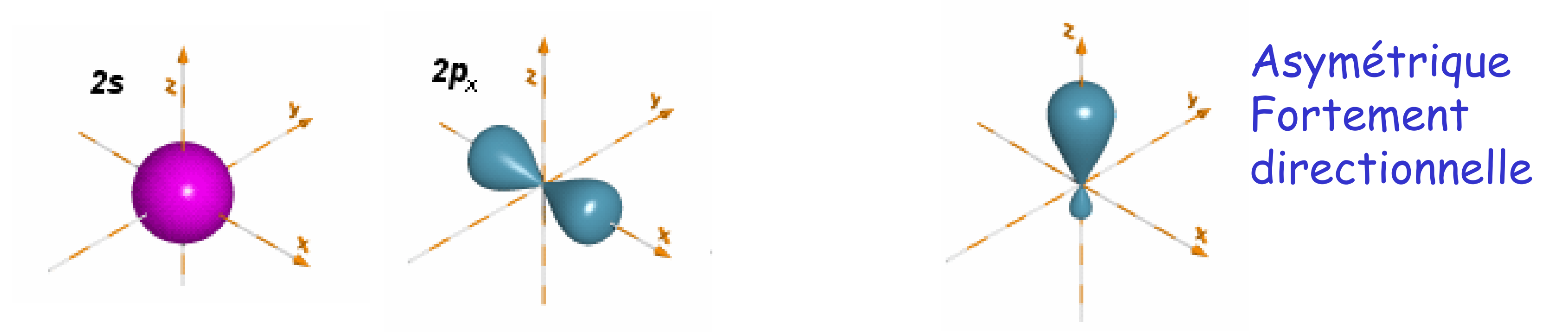
	3s	3p			3d				
état fondamental	↓↑	↑	↑	↑					
état activé P*	↑	↑	↑	↑	↑				
P* hybridation dsp^2	↑	↑	↑	↑	↑				

5 OA hybrides



❑ Elément moteur → hybridation

orbitales hybrides permettent de former des liaisons chimiques plus fortes, en raison de la forme du nuage (densités de présence très importantes dans une direction, favorise le recouvrement)



Asymétrique
Fortement directionnelle

Energie dépensée pour → hybridation se trouve compensée par énergie gagnée lors de l'établissement d'une liaison plus forte

Application au carbone

	Etat fondamental	Etat excité
Carbone Z = 6	C … $2s^2\ 2p^2$ ↑↓ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑ … $2s^1\ 2p^3$ C*

❑ Modèle ondulatoire C : valence 4

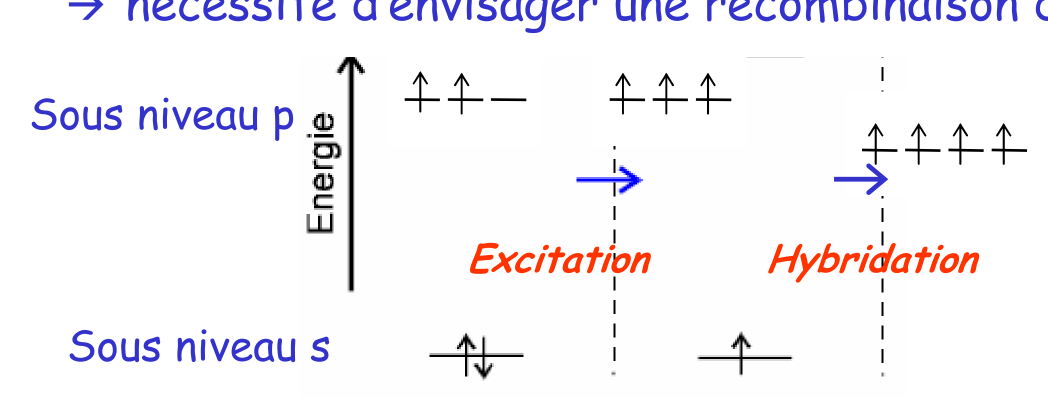
- 3 liaisons orientées dans 3 directions mutuellement ⊥
- 1 orientée de manière indifférente (orbitale s)

→ méthodes géométriques ne permettent pas de rendre compte de la réalité

→ nécessité d'envisager une recombinaison des orbitales

Sous niveau p

Sous niveau s



Sous niveau d'énergie intermédiaire entre s et p

- Hybridation des orbitales du carbone

  → niveau intermédiaire entre les niveaux s et p au plan énergétique

  → permet de satisfaire aux contraintes géométriques.



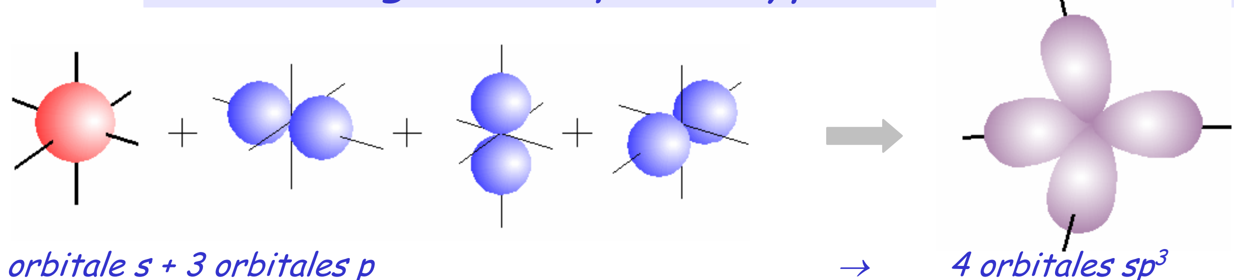


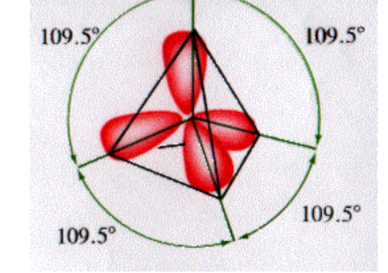
❑ Hybridation tétraédrique sp^3

- 4 orbitales atomiques 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$, se combinent entre elles → 4 orbitales hybrides, de type sp^3

  1 orbitale s + 3 orbitales p → 4 orbitales hybrides sp^3
- Caractères
  - orbitales hybrides de même forme et de même énergie
  - axes dirigés vers les sommets d'un tétraèdre régulier ayant l'atome de carbone pour centre
  - angle entre les liaisons : 109° 30'
  - libre rotation

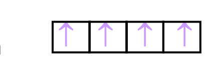
hybridation, désignée sous le nom d'hybridation tétraédrique ou tétragonale, notée par le symbole sp^3, correspond à une structure géométrique de type tétraèdre





1 orbitale s + 3 orbitales p → 4 orbitales sp^3

La configuration électronique du carbone est la suivante :





❑ Hybridation trigonale sp^2

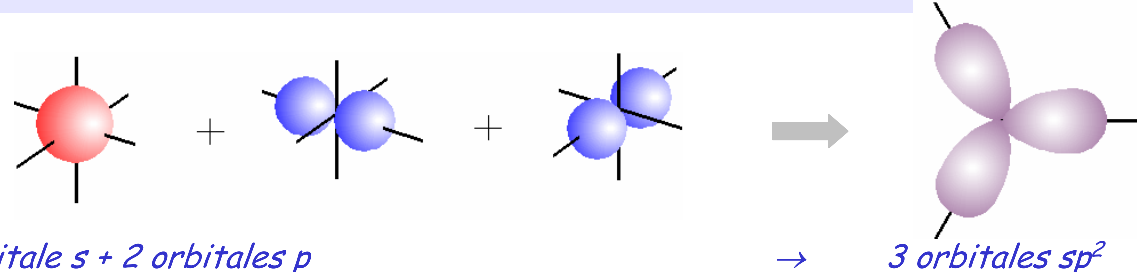
- seules 3 orbitales, 2s et deux 2p, se combinent entre elles et la troisième orbitale p reste inchangée

  1 orbitale s + 2 orbitales p → 3 orbitales hybrides sp^2

  → on se trouve en présence de 3 orbitales sp^2 hybrides et d'une orbitale p pure réalisant une hybridation trigonale sp^2

- Caractères
  - structure géométrique plane
  - angle de 120° entre axes des 3 orbitales hybrides
  - orbitale p pure libre dont l'axe pointe ⊥ par rapport au plan défini par les 3 orbitales hybrides
  - libre rotation bloquée

hybridation, désignée sous le nom d'hybridation trigonale, notée par le symbole sp^2, correspond à une structure géométrique plane



1 orbitale s + 2 orbitales p → 3 orbitales sp^2

La configuration électronique du carbone est la suivante : ↑ ↑ ↑ ↑

orbitales sp^2 orbitale p

suite

❑ Hybridation digonale sp

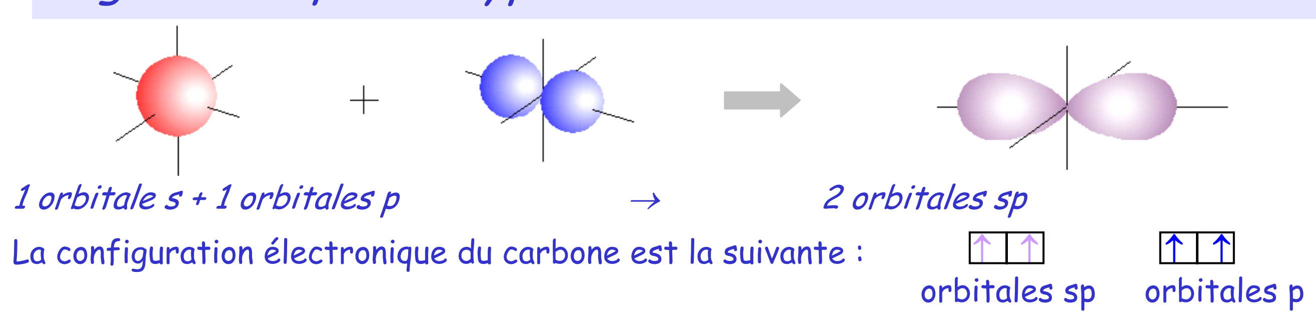
- mélange d'une orbitale atomique s et d'une orbitale atomique p, les 2 autres orbitales p restant intactes

  1 orbitale s + 1 orbitale p → 2 orbitales hybrides sp

  → on se trouve en présence de 2 orbitales sp hybrides et de deux orbitales p pures réalisant une hybridation digonale sp.

- Caractères
  - structure géométrique linéaire
  - angle de 180° entre axes des 2 orbitales hybrides
  - orbitales p pures libres dont les axes pointent ⊥ par rapport à axe des 2 orbitales hybrides

hybridation, désignée sous le nom d'hybridation digonale, notée par le symbole sp, correspond à une structure géométrique de type axiale



Autres éléments

- Hybridation peut concerner
  - tous les éléments
  - orbitales d

Orbitale hybride	Nombre de liaisons	Géométrie	Angle des liaisons	Exemple	Nature des orbitales combinées
sp	2	linéaire	180°	$BeCl_2$	une 2s et une 2p
sp^2	3	trigonale plane	120°	BF_3	une 2s et deux 2p
sp^3	4	tétraédrique	109°30	NH_4^+	une 2s et trois 2p
dsp^2	4	carré plane	90°	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	une 3d, une 4s et deux 4p
dsp^3	5	trigonale bipyramidale	120° et 90°	PCl_5	une 3s, trois 3p et une 3d
sp^3d^2	6	octaédrique	90°	SF_6	une 3s, trois 3p et deux 3d
d^2sp^3	6	octaédrique	90°	$[FeF_6]^{3-}$	deux 3d, une 4s et trois 4p

- Pour les molécules biologiques, retenir :
  - hybridation sp^3 de l'eau H_2O et de l'ion ammonium NH_4^+
  - hybridation d^2sp^3 des orbitales vacantes de l'ion Fe^{2+} → structure hexacoordonnée du fer dans l'hémoglobine

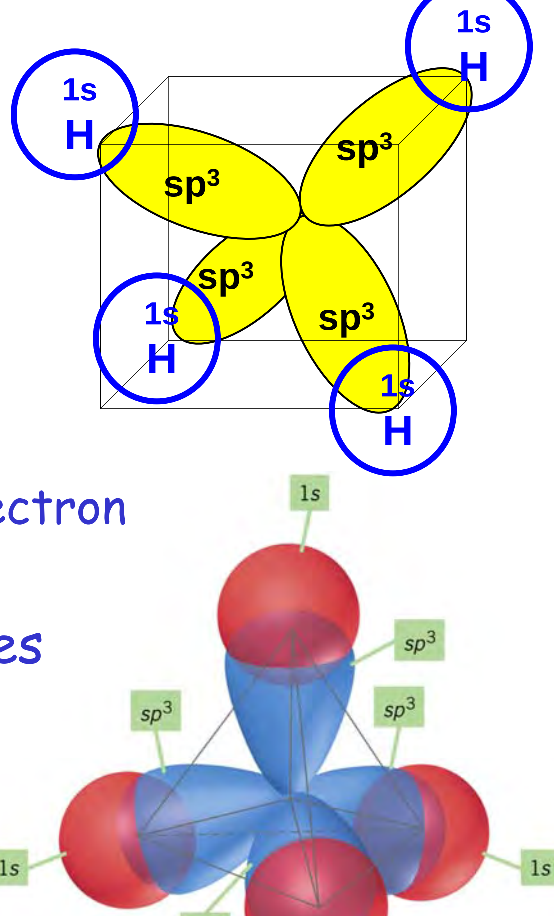
Liaisons du carbone

❑ Types de liaisons pour le carbone

- Liaisons simples
- Liaisons doubles
- Liaisons triples

❑ Liaison simple : méthane CH_4

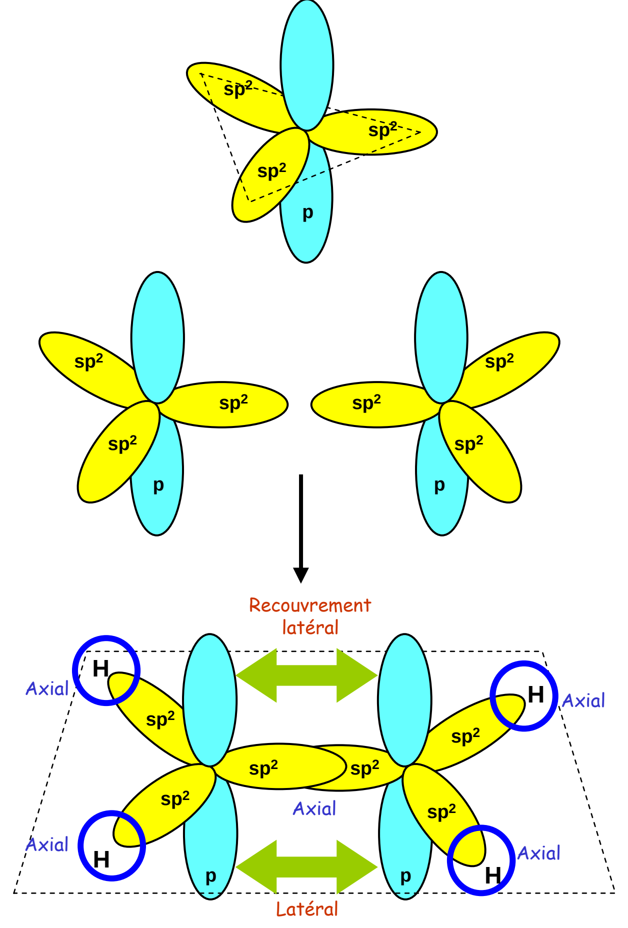
- 4 liaisons σ identiques
- carbone dans état d'hybridation sp^3
  - 4 orbitales hybrides identiques portant 1 électron
- électrons s des 4 atomes d'hydrogène s'associent aux 4 électrons sp^3 → 4 orbitales moléculaires σ
- équivalence des 4 liaisons qui pointent vers sommets d'un tétraèdre régulier



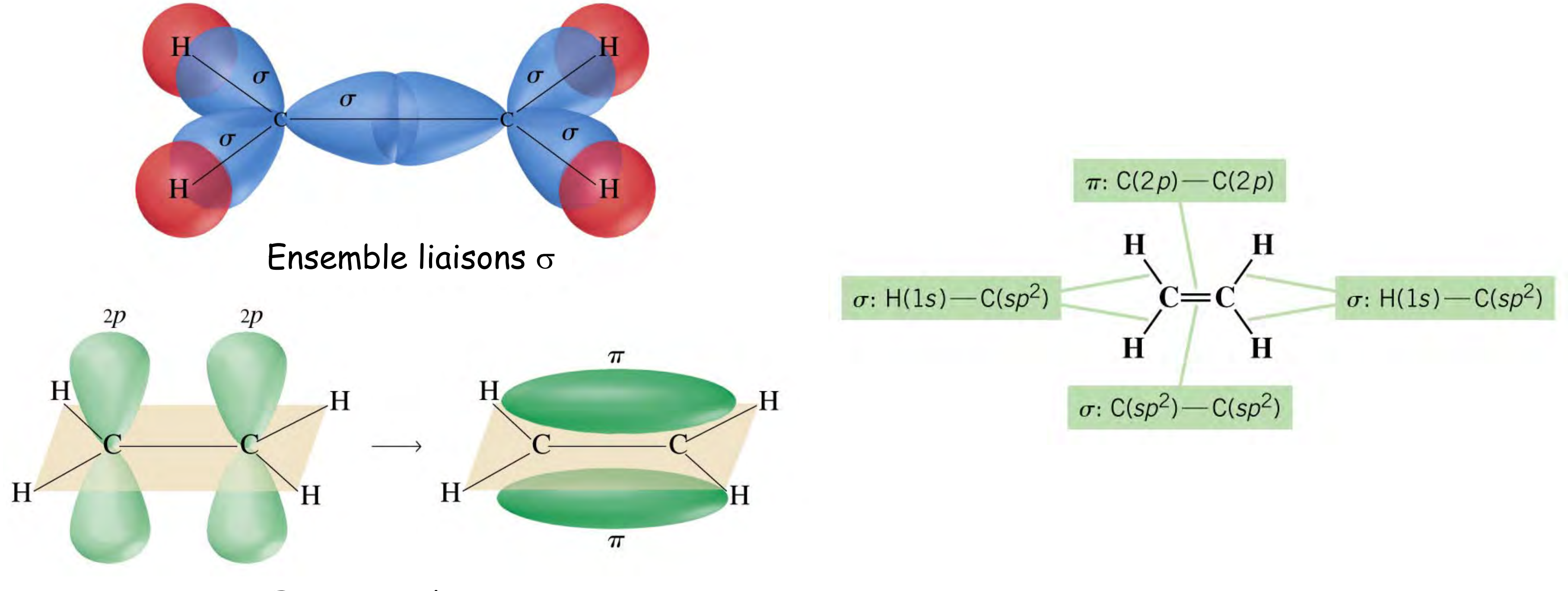
suite

Liaison double : éthylène C_2H_4 $H_2C=CH_2$

- liaison double constituée 1 liaison σ et 1 liaison π
- seul état sp^2 permet de construire une double liaison
  - orbitales sp^2 orientées vers sommets d'un triangle équilatéral centré sur l'atome de carbone.
  - orbitale p pure ⊥ plan du triangle
- liaison σ formée par recouvrement entre 2 orbitales hybrides sp^2
- orbitales p pures → formation liaison π
  - recouvrement latéral des orbitales p parallèles entre elles (ceci ne peut s'envisager que si les 6 orbitales sp^2 sont dans le même plan)
- Liaisons σ avec électrons 1s de hydrogène et électrons sp^2 des orbitales hybrides



- → toutes les liaisons sont coplanaires donc molécule obligatoirement plane.
- libre rotation autour de l'axe de la liaison σ n'est pas possible sans rupture de liaison π et donc destruction de la molécule.
- électrons π répartis de part et d'autre du plan de la molécule.



Ensemble liaisons σ

Formation liaison π

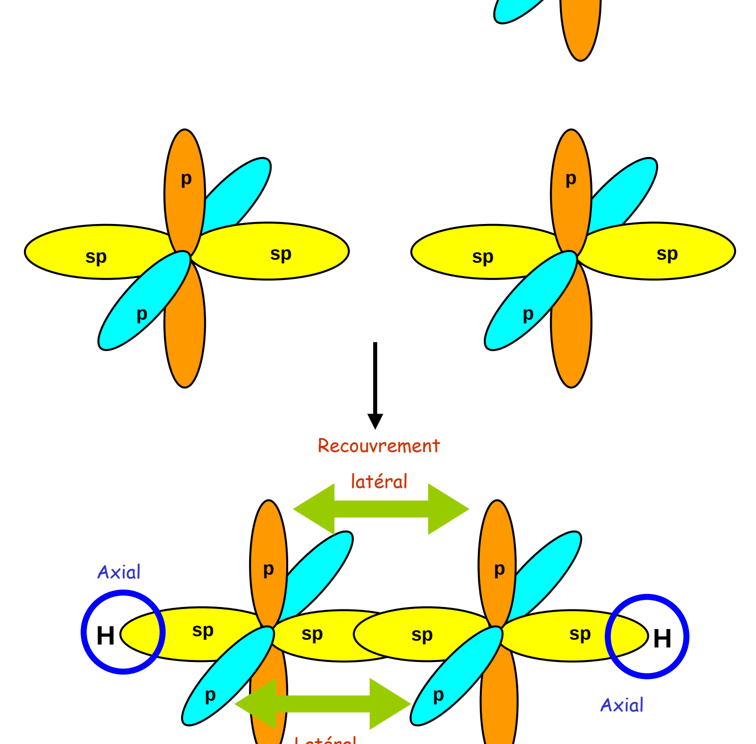
suite

❑ Liaison triple : acétylène C_2H_2 $HC\equiv CH$

- liaison triple constituée 1 liaison σ et 2 liaison π
- seul état sp permet de construire une triple liaison
    - orbitales hybrides sp orientation opposées sur un axe centré sur l'atome de carbone
    - orbitales p pures ⊥ entre elles



- liaison σ formée par recouvrement entre 2 orbitales sp : liaison σ
- orbitales p pures → formation 2 liaisons π
    - recouvrement latéral des orbitales p parallèles entre elles





- molécule résultante est linéaire
- nuages électroniques p adoptent une géométrie cylindrique autour de l'axe.

Ensemble liaisons σ

Formation liaison π

σ: C(sp)—C(sp)
π: C(2p)—C(2p)
σ: C(sp)—H(1s)
H—C≡C—H
σ: H(1s)—C(sp)
π: C(2p)—C(2p)



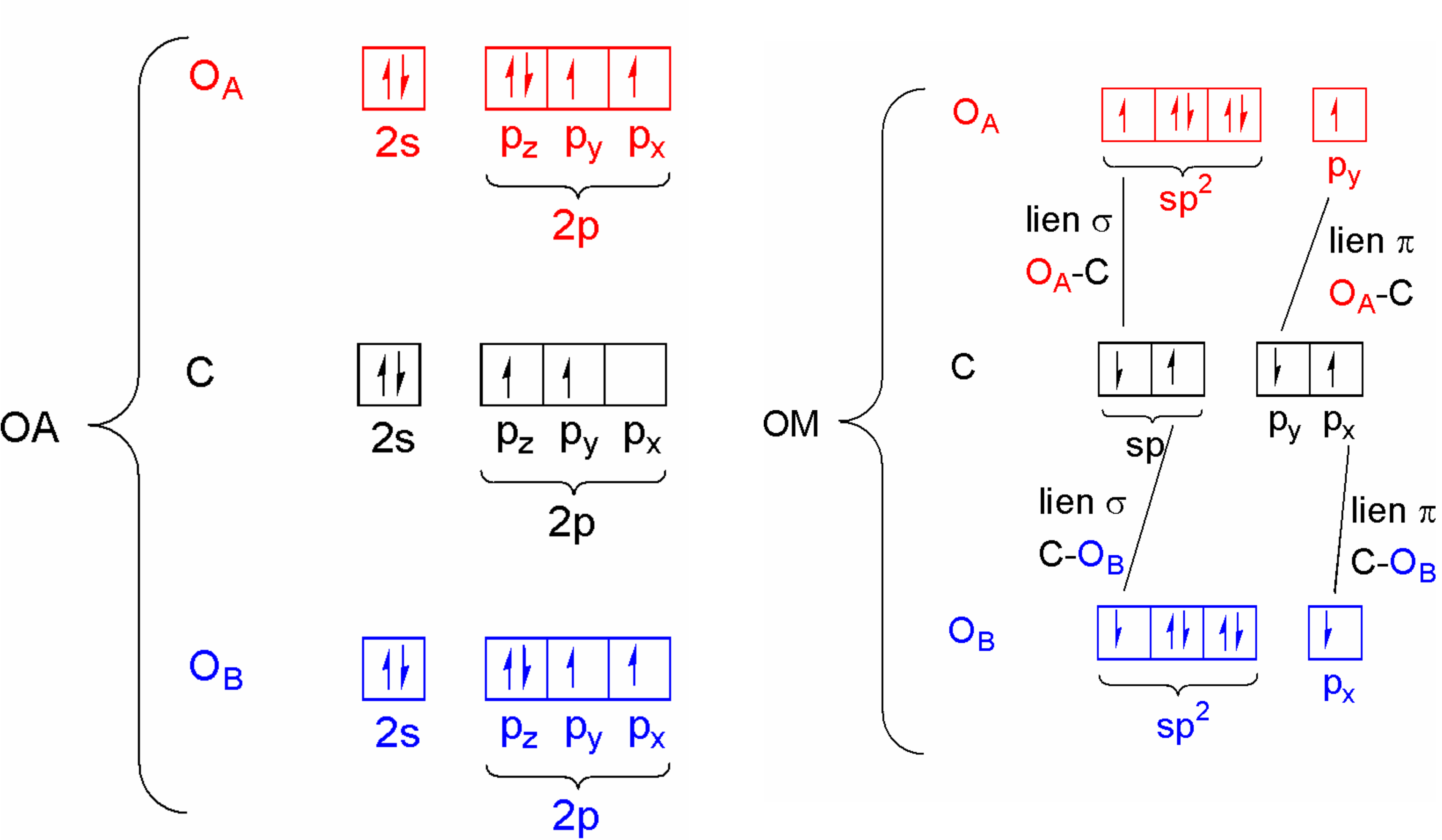
❑ Tableau récapitulatif

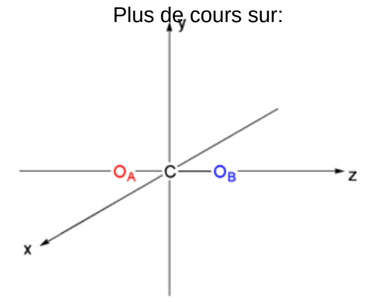
Liaison C — C						
Nature	**Energie** (kJxmol^{-1})	**Longueur** (pm)	**Angle** (degré)	**Rotation**	**Hybridation**	**Exemple**
Simple	- 345	154	109	libre	sp^3	CH_4
Double	- 615	134	120	empêchée	sp^2	C_2H_4
Triple	- 810	120	180	empêchée	sp	C_2H_2

En pratique

- Objectif
  - Reconnaître dans une molécule les états d'hybridation des carbones
- Réponse
  - Carbone avec uniquement des liaisons simples : sp^3
  - Carbone porteur d'une double liaison : sp^2
  - Carbone porteur d'une triple liaison : sp
  - Cas particulier : carbone porteur de 2 doubles liaisons : sp

Dioxyde de carbone CO_2



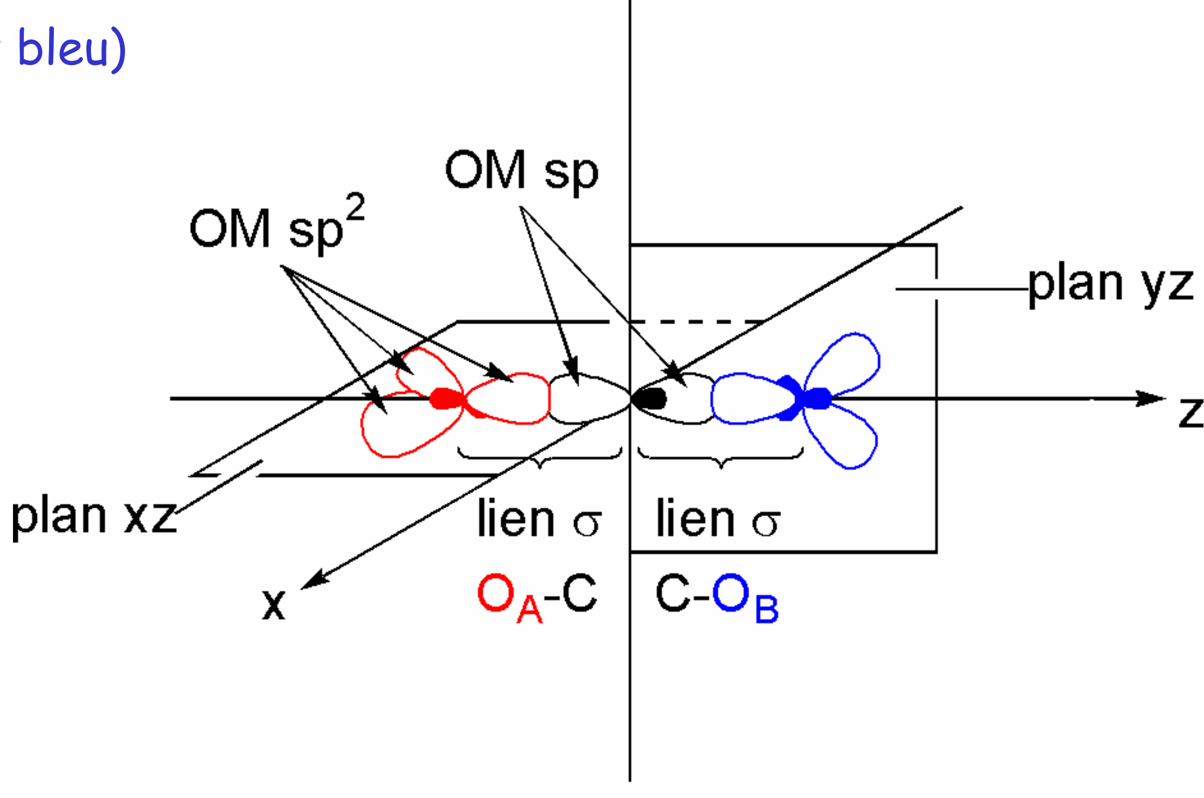




❑ Liaisons sigma (s)

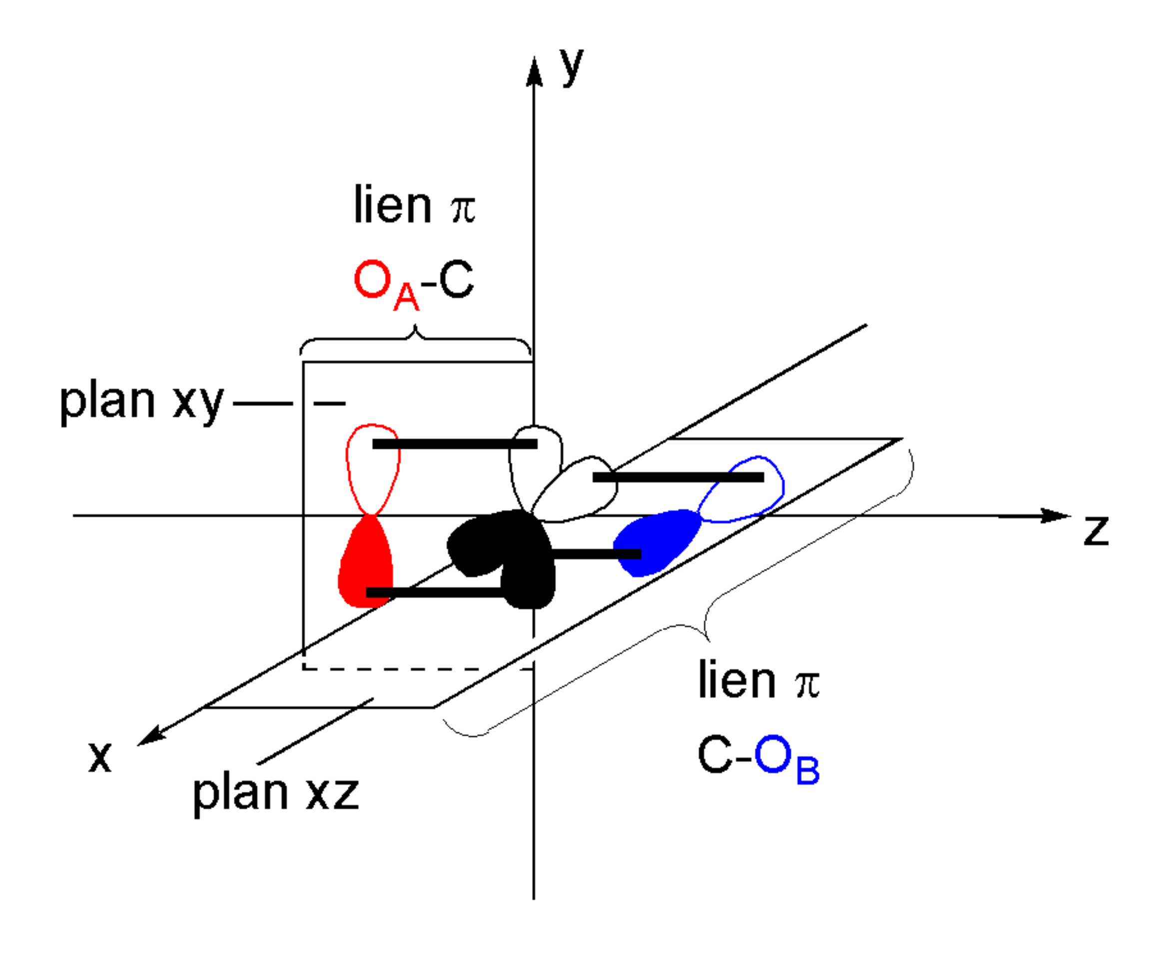
Oxygène (rouge et bleu)

Carbone (noir)



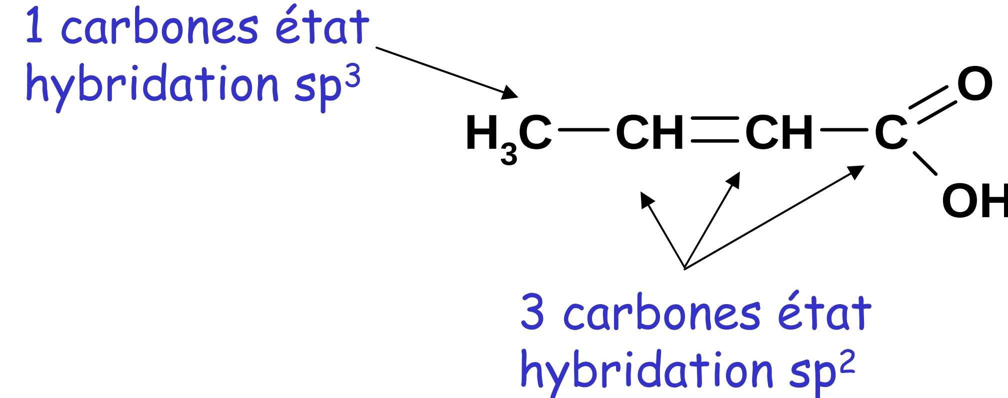
suite

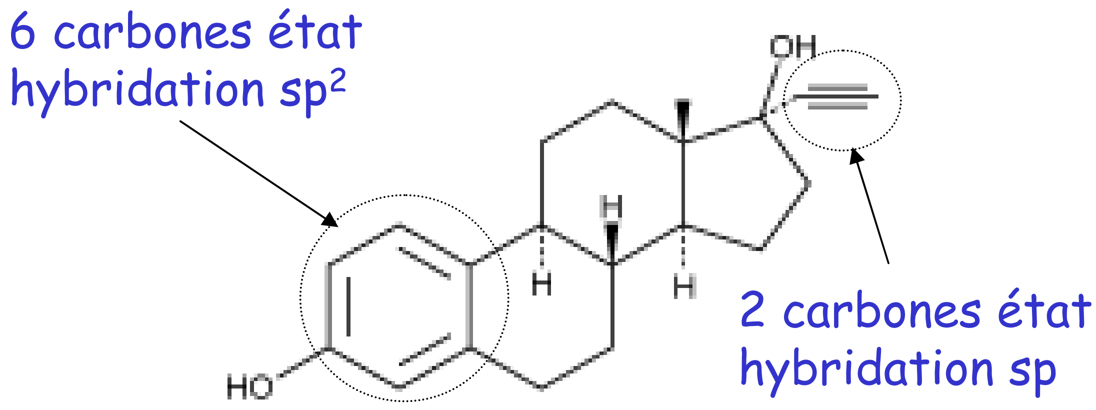
❑ Liaisons pi (π)





❑ Exemples





Tous les autres carbones état hybridation sp^3

Molécules conjuguées

❑ Définition

- molécules où il existe une alternance de liaisons simples et de liaisons multiples ou des doublets libres non liants ou des cases vides portées par certains atomes

$$CH_2{=}CH_2 - CH_2{=}CH_2 - CH_2{=}CH_2 - CH_3$$

ou $CH{\equiv}CH - CH_2{=}CH - CH_3$

ou encore : $A = B - \ddot{D} - E$ $\quad A = B - \overset{\square}{D} - E$

= molécules conjuguées

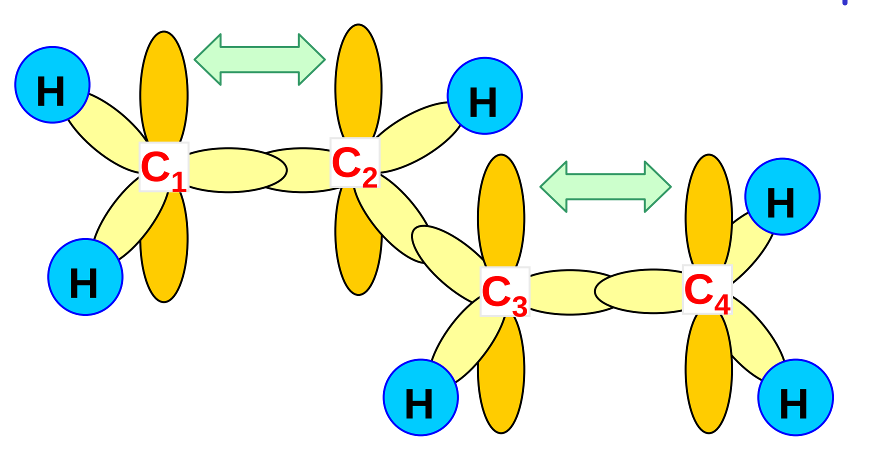
suite

❑ Particularité pourquoi ?

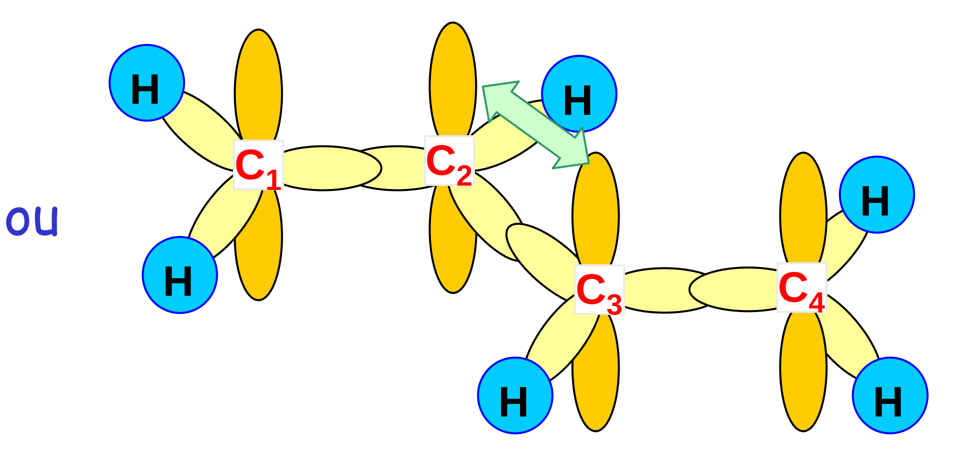
- Exemple : butadiène

  $CH_2{=}CH - CH{=}CH_2$

- C hybridés sp^2 → géométrie trigonale
  - recouvrements axiaux → liaisons σ
  - recouvrements latéraux → liaisons π
- molécule totalement plane
- recouvrements des orbitales atomiques p → orbitales moléculaires π selon 2 possibilités



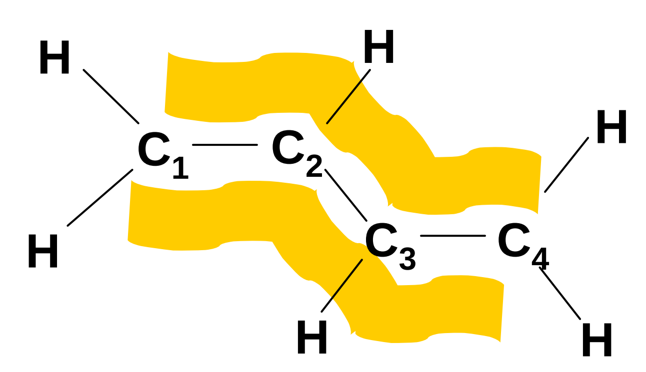
ou





❑ Interprétation

- → existence de formes limites d'écriture
- réalité
  - ensemble des orbitales p se recouvrent simultanément → délocalisation des électrons p
  - orbitale moléculaire π englobant les 4 atomes de carbone (= nuage π englobant les 4 atomes de façon imagée)
- formule peut s'écrire : $CH_2 \overset{\cdots\cdots}{—} CH \overset{\cdots\cdots}{—} CH \overset{\cdots\cdots}{—} CH_2$





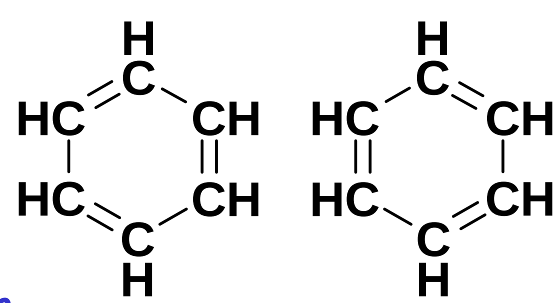
❑ Phénomène de conjugaison

- molécules conjuguées caractérisées par la délocalisation des électrons → représentation fait appel à des structures moléculaires limites dans lesquelles les électrons π apparaissent localisées

1. Exemple du butadiène
   - pour concilier les possibilités de liaison π : orbitale moléculaire délocalisée construite à partir des 4 orbitales atomiques 2p, qui correspond au mécanisme de conjugaison.

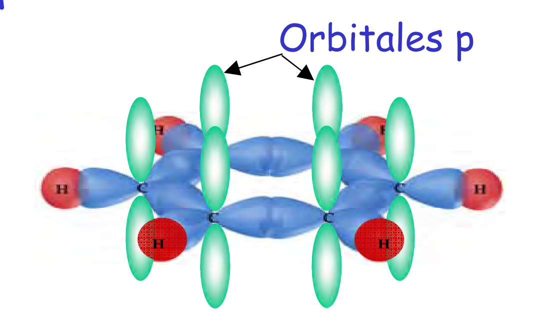
- Trois conséquences :
   - délocalisation des électrons p sur un ensemble d'atomes → planéité de la molécule
   - libre rotation autour des liaisons simples fortement gênée voire empêchée
   - molécule stabilisée par ce phénomène

suite



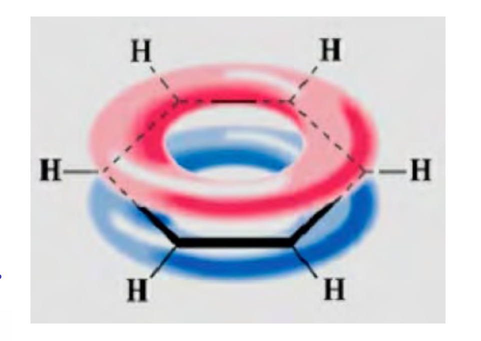
2. Exemple du benzène : C_6H_6

- représenté par les formules de Kekulé.
  - alternance liaisons simples et doubles
  - toutes les liaisons de longueur égale à 139 pm



- 6 carbones sp^2 → couplage latéral d'un coté ou de l'autre
- molécule plane → favorise recouvrement latéral optimum des orbitales p
- résultat

  1 orbitale moléculaire délocalisée (système π) construite à partir des 6 orbitales atomiques p
  - toutes les liaisons **C — C** sont équivalentes
  - longueur intermédiaire entre liaisons simples et liaisons doubles



H H 120° H 120° H 120° H H 139 pm



- Constatation

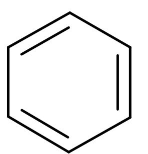
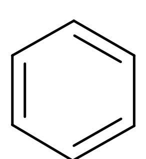
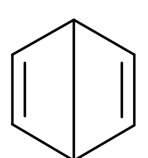
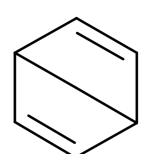
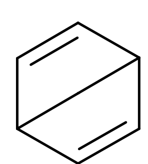
  molécules ayant doubles liaisons conjuguées sont moins réactives que prévu ou présentent des anomalies réactionnelles

- Raison

  délocalisation des électrons

❑ Théorie de la résonance

- composés comportant des doubles liaisons : plusieurs écritures des structures envisageables = formes de résonance ou hybrides de résonance

Exemple du benzène



- formes limites : aucune réalité tangible
- 3 remarques
  - aucune des structures localisées, dites hybrides de résonance, n'est une représentation exacte de la molécule
  - molécule ne passe pas d'une forme à une autre
  - représentation exacte : mélange de ces structures, hybride entre les différentes formes limites de résonance fictives
- Etat énergétique de la molécule
  - plus bas que celui des structures hybrides → molécule stable
  - énergie de résonance = différence d'énergie entre les structures délocalisée et localisée
  - plus énergie de résonance est grande plus la molécule est stable.

structure réelle n'est pas un intermédiaire entre les formes hybrides, mais un état particulier stabilisé par une quantité d'énergie appelée énergie de résonance



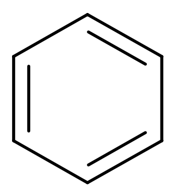
Aromaticité

caractère présenté par une molécule, présentant un ou plusieurs cycles accolés, plans formés d'atomes de carbone et éventuellement d'hétéroatomes, possédant des doublets libres (O, S, N)

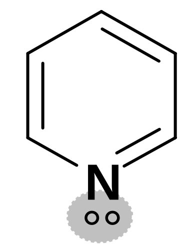
- Composé est aromatique si :
  - il est cyclique
  - tous les atomes de ce cycle possèdent une orbitale p
  - il est plan ou pratiquement plan permettant un recouvrement latéral des orbitales p
  - il possède 4n + 2 électrons π (avec n = 1, 2, 3, ...) engagés dans le recouvrement
- Conséquences :
  - présence nuage électronique π → inertie réactionnelle
  - absorbent la lumière
    - dans domaine UV pour les systèmes à 6 ou 8 électrons
    - dans domaine visible pour les systèmes à plus de 10 électrons

Remarques :
- les doublets d'électrons sur fond gris ne participent pas à la formation du nuage délocalisé d'électrons

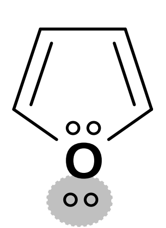
suite



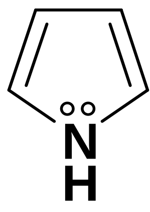
benzène



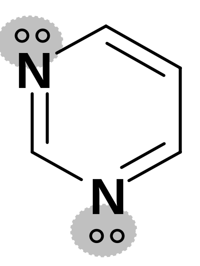
pyridine



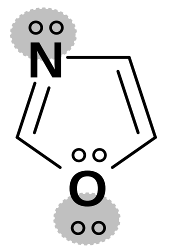
furanne



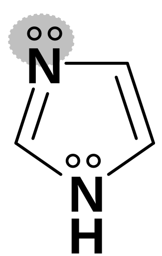
pyrrole



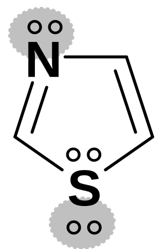
pyrimidine



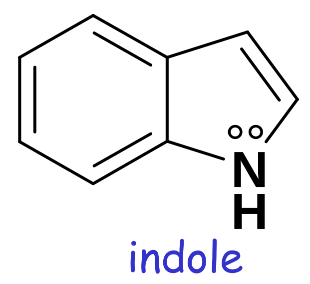
oxazole



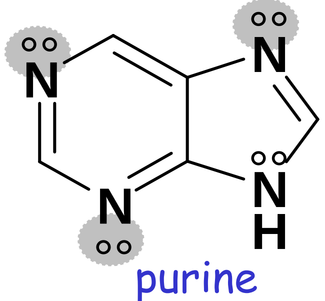
imidazole



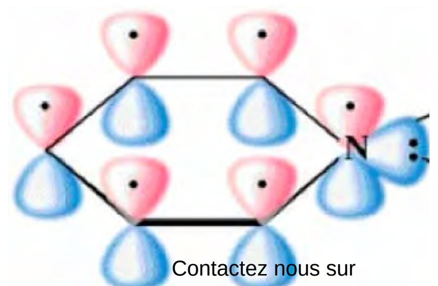
thiazole



indole



purine



Cas de la pyridine
6 électrons p participant à la délocalisation

Cas du pyrrole
Doublet d'électrons participant à la délocalisation

